

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-046948

(43)Date of publication of application : 14.03.1985

(51)Int.CI. C03C 3/095
C03C 3/102
C03C 4/00

(21)Application number : 58-155440 (71)Applicant : NIPPON KOGAKU KK <NIKON>

(22)Date of filing : 25.08.1983 (72)Inventor : KODAMA HIROYUKI

(54) GLASS HAVING HIGH REFRACTIVE INDEX AND LOW DESPERSION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled optical glass having stability to devitrification, low liquid phase temperature and melting temperature, suitable for mass production, comprising SiO₂, B₂O₃, La₂O₃, Yb₂O₃, and Ta₂O₃ as main components.

CONSTITUTION: A blended raw material consisting of 2W9.5wt% SiO₂, 10W 17wt% B₂O₃ (SiO₂/B₂O₃≤0.8), 30W60wt% La₂O₃, 1W25wt% Yb₂O₃, 1W20wt% Nb₂O₅, 1W3wt% Ta₂O₅, 0W20wt% Y₂O₃, 0W10wt% TiO₂, 0W10wt% ZrO₂, 0W 8wt% PbO, 0W5wt% ZnO, 0W5wt% Al₂O₃, and 0W3wt% F is optionally blended with a clarifier, melted at 1,300W1,400° C, clarified; uniformed with stirring, cast into a mold, and annealed, to give optical glass having high refractive index and low dispersion, containing neither ThO₂ and CdO harmful to the human body, nor expensive Gd₂O₃ and HfO₂, having optical constant values of 1.80W1.92 refractive index, and 33W50 Abbe's number.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-46948

⑫ Int.Cl.

C 03 C 3/095
3/102
4/00

識別記号

厅内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月14日

6674-4G
6674-4G
6674-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高屈折率低分散光学ガラス

⑮ 特願 昭58-155440

⑯ 出願 昭58(1983)8月25日

⑰ 発明者 児玉 宏之 東京都練馬区大泉学園町7-19-48

⑱ 出願人 日本光学工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

⑲ 代理人 弁理士 渡辺 隆男

明細書

1. 発明の名称

高屈折率低分散光学ガラス

2. 特許請求の範囲

1 重複基準で下記組成より成り、屈折率ndが1.80～1.92、アッベ数vdが33～50の光学恒数値を有する高屈折率低分散光学ガラス。

記

SiO₂ 2～9.5%
B₂O₃ 10～17%
ただし SiO₂ / B₂O₃ ≤ 0.8
La₂O₃ 3.0～6.0%
Yb₂O₃ 1～2.5%
Nb₂O₅ 1～2.0%
Ta₂O₅ 1～3.1%
Y₂O₃ 0～2.0%
TiO₂ 0～1.0%
ZrO₂ 0～1.0%
PbO 0～8%

ZnO 0～5%

Al₂O₃ 0～5%

F 0～3%

2 重複基準で下記組成より成り、屈折率ndが1.80～1.86、アッベ数vdが40～50の光学恒数値を有する特許請求の範囲第1項記載の光学ガラス。

記

SiO₂ 4～9.5%
B₂O₃ 12～17%
ただし SiO₂ / B₂O₃ ≤ 0.8
La₂O₃ 3.0～5.0%
Yb₂O₃ 1～2.5%
Nb₂O₅ 1～5%
Ta₂O₅ 1～2.6%
Y₂O₃ 0～2.0%
TiO₂ 0～1.0%
ZrO₂ 0～1.0%
PbO 0～8%
ZnO 0～5%

Al_2O_3	0 ~ 5%
F	0 ~ 3%

3 重量基準で下記組成より成り、屈折率 n_d が 1.85 ~ 1.92、アッペ数 v_d が 33 ~ 46 の光学恒数値を有する特許請求の範囲第1項記載の光学ガラス。

記

SiO_2	2 ~ 6.5%
B_2O_3	10 ~ 16.5%
ただし $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.8$	
La_2O_3	4.0 ~ 6.0%
Yb_2O_3	1 ~ 2.5%
Nb_2O_5	2 ~ 1.0%
Ta_2O_5	1.0 ~ 3.1%
Y_2O_3	0 ~ 2.0%
TiO_2	0 ~ 1.0%
ZrO_2	0 ~ 1.0%
PbO_2	0 ~ 8%
ZnO	0 ~ 5%
Al_2O_3	0 ~ 5%

F 0 ~ 3%

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、屈折率 n_d が 1.80 ~ 1.92、アッペ数 v_d が 33 ~ 50 の光学恒数値を有する高屈折率低分散の光学ガラス、特に人体に有害な酸化トリウム (ThO_2) 及び酸化カドミウム (CdO) 並びに高価で資源的にも希少な酸化カドリニウム (Gd_2O_3) 及び酸化ハフニウム (HfO_2) を含まない高屈折率分散の光学ガラスに関する。

(発明の背景)

従来、このような高屈折率低分散領域の光学ガラスには、必須成分の一様として ThO_2 や CdO が使用されてきたが、これらの成分はいずれも人体に有害であるために使用は避けるべきである。

そのため、 ThO_2 や CdO に代えて Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 又は HfO_2 を使用する高屈折率低分散光学ガラスが発明された。しかしながら、 Gd_2O_3 及び HfO_2 は高価でしかも資源的にも希少であるので、その使用は好ましくない。

一方、 Yb_2O_3 を使用する高屈折率低分散の光学ガラスに特公昭53-25323号公報や特開昭56-78447号公報に報告があるが、前者は B_2O_3 — La_2O_3 — Yb_2O_3 — Ta_2O_5 系のガラスであり、失透に対する安定性が充分ではなく、そのため工業的規模で生産するには適していらず、また後者は SiO_2 — B_2O_3 — La_2O_3 — Yb_2O_3 系のガラスであり、このガラスは SiO_2 の含有量が 10 重量%（以下、特に断りのない限り、%は重量基準である）以上と多い。しかも $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ の重量比が実施例 1.8, 2.2, 3.3, 3.7, 4.1 及び 4.3 を除いて全て $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3 \geq 1$ であり、本発明者の実験によると、 SiO_2 が 10 %以上で、 $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ が 1 以上であると液相温度や熔融温度が著しく高くなり、生産に不適格であることが判った。加えて実施例 1.8, 2.2, 2.3, 3.7 及び 4.3 のガラスは、いずれも屈折率 n_d が 1.80 より小さく、本発明の目的とする高屈折率を満足しない。また実施例 4.1 のガラスは、 n_d が 1.84 と高屈折率であるが、 v_d が 3.6.2 と低く高

分散である。このことは、後述する本発明の実施例 1.5 のガラスが n_d が 1.84 と同じであるにもかかわらず、 v_d が 4.3.7 と高く低分散であることと比較すれば容易に理解されるであろう。

(発明の目的)

従って、本発明の目的は、屈折率 n_d が 1.80 ~ 1.92、アッペ数 v_d が 33 ~ 50 の光学恒数の領域に属す高屈折率低分散の光学ガラスであつて、人体に有害な ThO_2 や CdO 並びに高価で資源的にも希少な Gd_2O_3 や HfO_2 を含まず、しかも失透に対して安定であると共に液相温度及び熔融温度が低く、そのため工業的規模での生産が可能なガラス組成物を提供することにある。

(発明の概要)

本発明者は、 SiO_2 — B_2O_3 — La_2O_3 — Yb_2O_3 — Nb_2O_5 — Ta_2O_5 の 6 成分系光学ガラスについて競争研究の結果、以下に示す特定組成範囲のものが目的とする光学ガラスを提供することを見出しう、本発明を成すに至った。

即ち、本発明は重量基準で下記組成：

SiO_2	2 ~ 9.5%
B_2O_3	10 ~ 17%
ただし $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.8$	
La_2O_3	30 ~ 60%
Yb_2O_3	1 ~ 25%
Nb_2O_5	1 ~ 20%
Ta_2O_5	1 ~ 31%
Y_2O_3	0 ~ 20%
TiO_2	0 ~ 10%
ZrO_2	0 ~ 10%
PbO	0 ~ 8%
ZnO	0 ~ 5%
Al_2O_3	0 ~ 5%
F	0 ~ 3%

を有し、 $n_d = 1.80 \sim 1.92$ 、 $v_d = 3.3 \sim 5.0$ の高屈折率低分散光学ガラスを提供する。

本発明に於いて各成分の割合を上記範囲に限定した理由は次の通りである。

SiO_2 が 2% 未満ではガラス融液の粘度が低く失透に対する安定性が低く、逆に 9.5% を越える

と溶融性が悪くなり未溶融物を生じ易く、ガラスの均質性を損なつからである。

B_2O_3 が 10% 未満では失透に対して不安定で、逆に 17% を越えると目的とする高い屈折率が得られなかつたからである。

$\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ の重比は 0.8 を越えると、液相温度及び溶融温度が高くなり、失透安定性も低下したからである。

La_2O_3 は 30% 未満では目的とする高屈折率が得られず、逆に 60% を越すと、失透に対して不安定になつたからである。

Yb_2O_3 は 1% 未満では目的とする低分散ガラスが得られず、逆に 25% を越えると失透に対して不安定になつたからである。

Nb_2O_5 は 1% 未満及び 20% を越えると失透に対する安定性が低下し、また 20% を越えたときには着色度も悪化したからである。

Ta_2O_5 は 1% 未満及び 31% を越えると失透に対する安定性が低下したからである。

Y_2O_3 はアッペロを向上させ、化学的耐久性を

向上させるので添加してもよいが、20% を越えると失透に対する安定性が低下した。

TiO_2 は屈折率を高め、化学的耐久性を向上させるので添加してもよいが、10% を越えると着色が強くなり実用に供し得ない。

ZrO_2 は屈折率を高め、化学的耐久性を向上させるので添加してもよいが、10% を越えると失透に対する安定性が低下した。

PbO は屈折率を高めるので添加してもよいが、8% を越えると着色が強くなり実用に供し得ない。

ZnO は失透に対する安定性を向上させるので添加してもよいが、5% を越えると目的とする高屈折率ガラスが得られなかつた。

Al_2O_3 も失透に対する安定性を向上させるので添加してもよいが、5% を越えると目的とする高屈折率ガラスが得られなかつた。

F も失透に対する安定性を向上させるので添加してもよいが、その揮発性の故に 3% を越えると成形上の欠点が生じ均質なガラスが得られなかつた。

その他、本発明の目的に反しない限り少量の他の元素例えば MgO , CaO , SrO , BaO のようなアルカリ土類金属酸化物や Li_2O , Na_2O , K_2O のようなアルカリ金属酸化物を添加してもよいが、 WO_3 はガラスの透過率を低下させて添加してはならない。

本発明の組成範囲のうち、次に示す組成範囲：

SiO_2	4 ~ 9.5%
B_2O_3	12 ~ 17%
ただし $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.8$	
La_2O_3	30 ~ 50%
Yb_2O_3	1 ~ 25%
Nb_2O_5	1 ~ 5%
Ta_2O_5	1 ~ 26%
Y_2O_3	0 ~ 20%
TiO_2	0 ~ 10%
ZrO_2	0 ~ 10%
PbO	0 ~ 8%
ZnO	0 ~ 5%
Al_2O_3	0 ~ 5%

F

0 ~ 3%

からなるガラスは、失透に対する安定性にすぐれ、屈折率 n_d が 1.80 ~ 1.86、アッペ数 ν_d が 4.0 ~ 5.0 の光学恒数値を有する（第 1 実施例）。

また本発明の組成範囲のうち、次に示す組成範囲：

SiO_2	2 ~ 6.5%
B_2O_3	1.0 ~ 6.5%
ただし $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3 \leq 0.8$	
La_2O_3	4.0 ~ 6.0%
Yb_2O_3	1 ~ 2.5%
Nb_2O_5	2 ~ 1.0%
Ta_2O_5	1.0 ~ 3.1%
Y_2O_3	0 ~ 2.0%
TiO_2	0 ~ 1.0%
ZrO_2	0 ~ 1.0%
PbO	0 ~ 8%
ZnO	0 ~ 5%
Al_2O_3	0 ~ 5%
F	0 ~ 3%

特開昭60-46948(4)

からなるガラスは、失透に対する安定性にすぐれ、屈折率 n_d が 1.85 ~ 1.92、アッペ数 ν_d が 3.3 ~ 4.6 の光学恒数値を有する（第 2 実施例）。

本発明にかかる光学ガラスは、各成分の原料として各自相当する酸化物、炭酸塩、硝酸塩又は場合によりリフ化物等を使用し、所定の割合に秤取し、必要ならば消泡剤を加え、粉末で十分混合して調合原料と成し、これを 1300 ~ 1400°C に加熱した電気炉中の白金るつぼに投入し、熔融消泡後、攪拌均一化してから鉄製の鋳型に焼込み、徐冷して製造することができる。

(実施例)

次に本発明にかかる実施例の組成（数値はいずれも重量%）、屈折率 (n_d)、アッペ数 (ν_d) を表 1 に示す。

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	7.00	7.00	7.00	7.00	9.00	7.00	5.00	6.00
B_2O_3	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	13.00	14.00	12.00
La_2O_3	4.40	4.50	4.20	4.10	3.80	4.40	4.40	4.60
Yb_2O_3	9.00	17.00	11.00	5.00	1.80	9.00	9.00	5.00
Nb_2O_5	2.00	2.00	6.00	2.00	4.00	5.00	5.00	7.00
Ta_2O_5	13.00	13.00	18.00	25.00	13.00	16.00	17.00	16.00
Y_2O_3	4.00			20.0				4.00
TiO_2								
ZrO_2								
PbO								
ZnO								
Al_2O_3								
F								
n_d	1.818700	1.828140	1.842550	1.841640	1.820420	1.876520	1.880260	1.896530
ν_d	4.128	4.431	4.066	4.122	4.309	3.959	3.959	3.802

表 1 (次回)

実施例	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO_2	6.00	7.00	7.00	5.00	3.00	7.00	7.00	7.00
B_2O_3	17.00	16.00	16.00	15.00	15.00	16.00	16.00	16.00
La_2O_3	4.180	4.500	4.200	4.400	4.800	4.100	5.000	4.800
Yb_2O_3	1.400	10.00	9.00	9.00	3.00	2.00	1.100	5.00
Nb_2O_5	4.00	2.00	8.00	5.00	7.00	2.00	4.00	2.00
Ta_2O_5	5.00	11.00	15.00	16.00	18.00	13.00	5.00	13.00
Y_2O_3	4.00	3.00			2.00		2.00	4.00
TiO_2	5.00	6.00	3.00	6.00	4.00		5.00	5.00
ZrO_2								
PbO								
ZnO								
Al_2O_3								
F	1.20							
n_d	1.825511	1.837440	1.852150	1.877970	1.903290	1.826640	1.840200	1.841740
ν_d	4.193	4.150	3.958	3.980	3.781	4.432	4.317	

(発明の効果)

以上の通り、本発明によれば人体に有害なThO₄やCdO並びに高価で資源的にも希少なGd₂O₃やHfO₂を使用せずに $n_d = 1.80 \sim 1.92$ 、 $v_d = 3.3 \sim 5.0$ の光学恒数を有する高屈折率低分散の光学ガラスが得られ、しかもそれは失透に対して安定であると共に液相温度及び溶融温度が低く、そのため工業的規模での量産が可能である。

出願人 日本光学工業株式会社

代理人 渡辺 隆男